

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 880 268

(21) Nº d'enregistrement national :

05 50024

(51) Int Cl^B : A 61 K 7/027 (2006.01), A 61 K 7/032

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 05.01.05.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.07.06 Bulletin 06/27.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : BLIN XAVIER et SCHVENT ALEXANDRA.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : L'OREAL.

(54) COMPOSITION BRILLANTE ET NON TRANSFERT COMPRENNANT DEUX POLYMERES SEQUENCES.

(57) La présente invention a pour objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins deux polymères séquencés éthyléniques linéaires filmogènes, lesdits polymères étant tels que, lorsqu'ils sont en quantité suffisante dans la composition,

- la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 40 sur 100, et

- l'indice de transfert de ladite composition est inférieur ou égal à 40 sur 100.



La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, des lèvres ou des phanères des êtres humains, comme les cheveux, les cils, ou les sourcils, comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins deux polymères séquencés particuliers.

Il a été proposé dans la demande WO 2004/028485, un produit cosmétique non transfert et brillant contenant un seul polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène. Ce produit présente un indice de transfert très satisfaisant, mais une brillance moyenne que l'on souhaite encore améliorer.

Le Demandeur a trouvé de façon surprenante que l'association de deux polymères séquencé éthylénique linéaire filmogène permet d'obtenir un produit cosmétique dont la brillance moyenne est améliorée et dont l'indice de transfert reste très satisfaisant.

L'invention a pour objet une composition brillante et non transfert de soin ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères contenant au moins deux polymères éthyléniques séquencés linéaires filmogènes.

La composition de l'invention peut en particulier constituer un produit capillaire ou un produit de maquillage du corps, des lèvres ou des phanères d'êtres humains ayant des propriétés de soin et/ou de traitement. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou un brillant à lèvres, un fard à paupières, un produit pour tatouage, un mascara, un eye-liner, un produit de bronzage artificiel de la peau, une crème de soin ou de protection éventuellement teintée, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un premier polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un deuxième polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène.

Selon un mode de réalisation, l'invention a pour objet une composition cosmétique contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un premier polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un deuxième polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène, chacun des premier et second polymères séquencés comportant au moins des première et seconde séquences ayant des

températures de transition vitreuse (Tg) différentes, les deux polymères se distinguant l'un de l'autre par au moins l'une de leurs première et seconde Tg.

Avantageusement, les premier et second polymères sont tels que, lorsqu'ils sont en 5 quantité suffisante dans la composition,

- la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 40 sur 100, et
- l'indice de transfert est inférieur ou égal à 40 sur 100.

10 De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.

L'invention se rapporte également à une composition cosmétique comprenant un milieu liquide organique et au moins deux polymères séquencés tels que décrits ci-après, indépendamment choisis l'un de l'autre.

15

Brillance moyenne de la composition

Par « brillance moyenne », on désigne la brillance telle qu'elle peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

20 Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond noir de la carte. On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 20° sur le fond noir à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

25 Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

La brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est avantageusement supérieure 30 ou égale à 40 sur 100, mieux encore, supérieure ou égale à 50, mieux encore, supérieure ou égale à 60.

De préférence, la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure ou égale à 75, mieux encore, supérieure ou égale à 80, 35 mieux encore, supérieure ou égale à 85 ou mieux encore, supérieure ou égale à 90 sur 100.

On procède à la mesure de la brillance moyenne à 60° comme suit. La brillance peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on

5 étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond noir de la carte. On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 60° sur le fond noir à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

10 Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

Selon un mode de mise en œuvre, la brillance moyenne de la composition mesurée à 20° est de préférence supérieure ou égale à 60 sur 100, et/ou la brillance moyenne de la

15 composition mesurée à 60° est de préférence supérieure ou égale à 80 sur 100. Dans ce mode de mise en œuvre, la composition constitue avantageusement un rouge à lèvres liquide.

Indice de transfert de la composition

20 L'indice de transfert de la composition selon l'invention est de préférence inférieur ou égal à 40 sur 100. De préférence encore, l'indice de transfert est inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur ou égal à 20, de préférence encore inférieur ou égal à 15, de préférence inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 sur 100, de

25 préférence inférieur ou égal à 2 sur 100.

L'indice de transfert peut être mesuré selon la méthode suivante.

On préchauffe un support (rectangle de 40 mm X 70 mm et d'épaisseur 3 mm) de mousse de polyéthylène adhésif sur une des faces ayant une densité de 33 kg/m³ (vendue sous la dénomination RE40X70EP3 de la société JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND) sur une plaque chauffante maintenue à la température de 40 °C pour que la surface du support soit maintenue à une température de 33 °C ± 1 °C.

30

35 Tout en laissant le support sur la plaque chauffante, on applique la composition sur toute la surface non adhésive du support en l'étalant à l'aide d'un pinceau pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes.

Après séchage, le support est collé par sa face adhésive sur une enclume d'un diamètre de 20 mm et munie d'un pas de vis. L'ensemble support/dépôt est ensuite découpé à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de 18 mm. L'enclume est ensuite vissée sur une 5 presse (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la société SOMEKO) équipée d'un dynamomètre (IMADA DPS-20 de la société SOMEKO).

Un papier blanc pour photocopieuse de 80g/m² est placé sur le socle de la presse puis on presse l'ensemble support/dépôt sur le papier à une pression de 2,5 kg pendant 30 10 secondes. Après retrait de l'ensemble support/dépôt, une partie du dépôt a transféré sur le papier. On mesure alors la couleur du dépôt transféré sur le papier à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR300, la couleur étant caractérisée par les paramètres colorimétriques L*, a*, b*. On détermine les paramètres colorimétriques L*₀, a*₀, b*₀ de la couleur du papier nu utilisé.

15

On détermine alors la différence de couleur ΔE₁ entre la couleur du dépôt transféré par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E_1 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

20

Par ailleurs, on prépare une référence de transfert total en appliquant la composition directement sur un papier identique à celui utilisé précédemment, à la température ambiante (25 °C), en étalant la composition à l'aide d'un pinceau et pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes à la température ambiante (25 °C). Après séchage, on mesure directement les paramètres colorimétriques L'', a'', b'' de la couleur du dépôt mis sur le papier, correspondant à la couleur de référence de transfert total. On détermine les paramètres colorimétriques L*₀, a*₀, b*₀ de la couleur du papier nu utilisé.

30 On détermine alors la différence de couleur ΔE₂ entre la couleur de référence de transfert total par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E_2 = \sqrt{(L'' - L_0'')^2 + (a'' - a_0'')^2 + (b'' - b_0'')^2}$$

Le transfert de la composition, exprimé en pourcentage, est égal au rapport :

$$100 \times \Delta E1 / \Delta E2$$

5

La mesure est effectuée sur 4 supports à la suite et la valeur de transfert correspond à la moyenne des 4 mesures obtenues avec les 4 supports. L'indice de transfert est égal à la moyenne de ces quatre mesures.

10

L'invention se rapporte aussi à un procédé de maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des phanères consistant à appliquer sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères la composition tel que définie précédemment.

15

La composition selon l'invention peut être appliquée sur la peau aussi bien du visage que du cuir chevelu et du corps, des muqueuses comme les lèvres, de l'intérieur des paupières inférieures, et des phanères comme les cils, les cheveux, les sourcils, voire les poils.

20

L'invention se rapporte également à l'utilisation d'au moins deux polymères séquencés en une quantité suffisante dans une composition cosmétique pour conférer de la brillance et du non transfert à un dépôt de ladite composition.

25

L'invention se rapporte également à l'utilisation cosmétique de la composition définie ci-dessus pour améliorer la brillance du maquillage sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères.

30

La composition contient avantageusement une proportion moindre d'huiles traditionnellement utilisées pour conférer de la brillance, lesquelles huiles sont généralement collantes. La composition selon l'invention contient avantageusement moins de 30 %, moins de 25%, moins de 20%, et mieux moins de 15% d'au moins une huile brillante.

35

Par « huile », on entend un composé non miscible à l'eau en toute proportion, liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

L'huile brillante a par exemple une masse molaire allant de 650 à 10000 g/mol, et de préférence allant de 750 et 7500 g/mol.

L'huile de masse molaire allant de 650 à 10000 g/mol peut être choisie parmi :

5

- les polymères lipophiles tels que :

- les polybutylènes tels que L'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MM=965 g/mol), L'INDOPOL H-300 (MM=1340 g/mol), L'INDOPOL H-1500 (MM=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,

10

- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le PANALANE H-300 E commercialisés ou fabriqué par la société AMOCO (M =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTREAL (MM=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MM=1000 g/mol),

15

- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MM=723 g/mol), le PURESYN 150 (MM=9200 g/mol) commercialisé ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,

- les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que : le copolymère vinylpyrrolidone/1-héxadécène, ANTARON V-216 commercialisé ou fabriqué par la société ISP (MM=7300 g/mol),

20

- les esters tels que :

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapéargonate de pentaérythrityle (MM=697,05 g/mol),

25

-les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 (MM=965,58 g/mol),

-les esters aromatiques tels que le tridécytrimellitate (MM=757,19 g/mol),

-les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈ tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisoarachidyle (MM=1033,76 g/mol), le téraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697,05g/mol),

30

le triisostéarate de glycéryle (MM=891.51 g/mol), le tri décy-2 tétradécanoate de glycéryle (MM=1143,98 g/mol), le téraisostéarate de pentaérythrityle (MM=1202,02 g/mol), le téraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232,04 g/mol) ou encore le téra décy -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538,66 g/mol),

35

- les huiles siliconées telles que les silicones phénylées comme la BELSIL PDM 1000 de la société WACKER (MM=9000 g/mol),

- les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (820,6 g/mol),
- et leurs mélanges.

5 **Premier et deuxième polymères séquencés :**

La composition selon la présente invention contient au moins un premier polymère séquencé et au moins un deuxième polymère séquencé. Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

10 Selon un mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés de la composition selon l'invention sont des polymères éthyléniques. Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères 15 comprenant une insaturation éthylénique.

Selon un mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés de la composition selon l'invention sont des polymères linéaires. Par opposition, un polymère à 20 structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

Selon un mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés de la composition selon l'invention sont des polymères filmogènes. Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de 25 filmification, un film continu et adhèrent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Selon un mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés de la composition selon l'invention sont des polymères non élastomères.

30 Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < \text{à } 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< \text{à } 30\%$, et $R_{2h} < 50\%$.

5 Plus précisément, le caractère non élastomère d'un polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

10 On obtient alors un film d'environ 100 μm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

15 On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

20 On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30 % (ϵ_{max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0)
- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte nulle (ϵ_i).

25

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_i) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

30 Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ϵ_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte nulle.

La recouvrance retardée en % (R_{2h}) est donnée par la formule ci-après:

35

$$R_{2h} = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

A titre purement indicatif, un polymère séquencé selon un mode de réalisation de l'invention possède une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

5 Selon un autre mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés de la composition selon l'invention ne comprennent pas de motif styrène. Par polymère exempt de motif styrène, on entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids i) de motif styrène de formule $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2-$ ou ii) de motif styrène substitué, 10 comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

Selon un mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés de la composition selon l'invention sont issus de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend un monomère ne comprenant aucun groupe 15 aromatique.

Selon un mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés sont des polymères éthyléniques issus de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester $-\text{COO-}$ ou amide $-\text{CON-}$. Le groupe ester peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'oxygène. Le groupe amide peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

Selon un mode de mise en œuvre, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés 25 comprennent au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

30

Selon un mode de mise en œuvre, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés comprennent au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes.

Dans ce mode de mise en œuvre, les première et deuxième séquences peuvent être 35 reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

5 Selon un mode de mise en œuvre, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés comprennent au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

10 De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

15 Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

20 Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

25 Selon un mode de mise en œuvre, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés comprennent au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence incompatibles dans le milieu liquide organique de la composition de l'invention.

30 Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide majoritaire en poids contenu dans le milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et liquide organique majoritaire), étant entendu que :

35 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que

40 ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

45 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquides organiques, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

50 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un seul liquide organique, ce dernier constitue bien évidemment le liquide majoritaire en poids.

Par "milieu liquide organique", on entend un milieu contenant au moins un liquide organique, c'est-à-dire, au moins un composé organique liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa). Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est une huile (corps gras) volatile ou non volatile.

5 De préférence, le liquide organique est cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Le milieu liquide organique est cosmétiquement acceptable, en ce sens qu'il est compatible avec les matières kératiniques, comme les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.

10 Selon un mode de mise en œuvre, le liquide majoritaire du milieu liquide organique est le solvant ou un des solvants de polymérisation du premier et/ou du deuxième polymères séquencés tels qu'ils sont décrits ci-après.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de

15 butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol, ou l'isododécane.

De manière générale, le mélange du premier et du deuxième polymères séquencés peut 20 être incorporé dans la composition à une teneur élevée en matières sèche, typiquement supérieure à 10%, supérieure à 20% et de préférence encore supérieure à 30% et de préférence encore supérieure à 45% en poids par rapport au poids total de la composition tout en étant faciles à formuler.

25 De façon préférentielle, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ne comprennent pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

30 De préférence, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés selon l'invention ne sont pas hydrosolubles, c'est à dire que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ne sont pas solubles dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

35

Selon un mode de mise en œuvre, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ont un indice de polydispersité I supérieur à 2.

Avantageusement, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ont un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, 5 allant de 2,8 à 6.

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

10 On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

15 La masse moyenne en poids (M_w) du premier et ou du deuxième polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

20 La masse moyenne en nombre (M_n) du premier et ou du deuxième polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

Chaque séquence ou bloc du premier et ou du deuxième polymère séquencé est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents. Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un 25 copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

30 Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des T_g théoriques déterminées à partir des T_g théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_g)_i$$

ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et Tg_i étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans

5 la présente demande sont des Tg théoriques.

L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

10

En particulier, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés comprennent chacun indépendamment l'un de l'autre au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence telles que la première séquence peut être choisie parmi :

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- 15 - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,

et la deuxième séquence peut être choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

20 On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

« compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et
« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

25

a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, 30 et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

35 La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première 5 séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

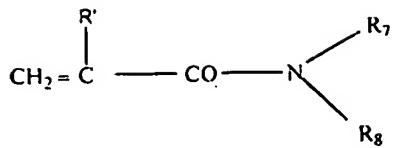
Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou 10 en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, 15 et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment 20 allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

Les monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, 25 appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 , 30 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} .

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$, dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,



5 où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoctyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,
 et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le
 10 N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le
 N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide.

- et leurs mélanges.

15 Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C

20 La séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C a par exemple une T_g allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

25 La séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

La séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

30 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième

séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère,

5 elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou 10 égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 15 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

20 De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

25 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S.

30 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$,
 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

35 - les esters de vinyle de formule $\text{R}_5-\text{CO-O-CH} = \text{CH}_2$
où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,
- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- 5 - et leurs mélanges.

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 10 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

15 La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à 20 partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

La séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces 30 monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise 35 entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

5 Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C,

10 allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,

15 lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

25 De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

30 Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisis parmi l'acide acrylique, les esters d'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique et leurs mélanges.

35 Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

5 La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

10 a) les monomères hydrophiles tels que :
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumrique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique,

15 l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,
 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

20 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

25 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

30 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} 35 représente un alkyle($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_{10} représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tri(triméthylsiloxy) silane,

5 - et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

10 Selon un autre mode de réalisation, chacune des première et deuxième séquence du premier et du deuxième polymères séquencés est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel tel que l'acide (méth)acrylique, et de leurs mélanges.

15 Selon un mode préféré de réalisation, le premier et le deuxième polymères séquencés sont des polymères non siliconés, c'est à dire des polymères exempts d'atome de silicium.

20 Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

25 Le premier et/ou le deuxième polymères séquencés peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Premier mode de réalisation

5 Selon un premier mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés comprennent une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

10 De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.

15 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

20 De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

Ainsi, selon une première variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

25 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.

30 Selon une seconde variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 5 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une quatrième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- 15 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

20 Selon une cinquième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et

25 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une sixième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une septième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- 5 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une huitième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- 10 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

15

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative des polymères correspondant à ce premier mode de réalisation.

Les quantités sont exprimées en gramme.

20

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

25 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

30 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

35

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence

polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une T_g de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

5 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate

10 d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

15 On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox[®] 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C .

20 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C , puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

25 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une T_g de 110°C , une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une T_g de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

30 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/methacrylate

35 d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

5 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

10 Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 144 200 et une masse moyenne en nombre de 49 300, soit un indice de polydispersité I de 2,93.

20

Exemple 4: Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle)

25 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

30 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

35 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

5 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

10 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 100 300 g/mol et une masse moyenne en nombre de 22 800 g/mol, soit un indice de polydispersité I de 4,40.

15

Second mode de réalisation

20 Selon un second mode de réalisation, le premier et/ou le deuxième polymères séquencés comprennent une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

25 De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

30 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

35 Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

40 De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

45 Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 5 à 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 10 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

15 Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- 20 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

25 Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,
- 30 - une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

La composition selon l'invention contient de préférence de 0,1 à 60% en poids en matière active (ou matière sèche) du polymère, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40% en poids.

5 La composition selon l'invention peut comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les 10 polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

15

La composition selon l'invention comprend un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

20 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un solvant organique, qui est le ou un des solvants de polymérisation du premier et/ou du deuxième polymères séquencés tels que décrits précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique est le liquide majoritaire en poids dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

25 Selon un mode de mise en œuvre, le milieu liquide organique comprend des corps gras liquides à température ambiante (25°C en général). Ces corps gras liquides peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

30 Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures 35 linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile

de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryl ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphenyl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

15 Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le milieu liquide organique de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

20 Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

25 Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de 30 monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ;

les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

La composition peut comprendre, outre les polymères séquencés décrits précédemment,

5 un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérant sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention,

10 on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une cire. Par cire au sens de

20 la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la

30 cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

35 La nature et la quantité des corps gras solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les 5 matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, 10 minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

15 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre. 20 Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

25 On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

30 35 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges, 5 notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la 10 rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β- 15 alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les 20 microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de 25 carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de stick, de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous 30 forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut 35 s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

5

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les sticks de rouge à lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

10

La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant).

15

La composition selon l'invention peut également être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampoings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray.

20

La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant :

- un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- 25 - une composition telle que décrite précédemment disposée à l'intérieur dudit compartiment.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

30

L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, 35 une valve, ou un clapet.

Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par référence dans la présente demande.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions selon l'invention.

Exemple: Rouge à lèvres

Les pourcentages sont exprimés en poids. Exemple 5 contre-exemple

Polymère de l'exemple 4	45,35	90,6
Polymère de l'exemple 2	45,35	
Polyisobutène Hydrogéné (Parleam)	2,1	2,2
Octyldodécanol	0,9	0,9
5 Phényltriméthicone (DC 556, 20 cSt, Dow Corning)	2,1	2,1
Copolymère vinylpyrrolidone/1-éicosène (Antaron V-220, ISP)	1,2	1,2
Pigments	3	3

10

Mode opératoire

1. On réalise un broyat pigmentaire des pigments dans la phase huileuse en effectuant 3 passages du mélange à la broyeuse tri cylindres.
2. On pèse dans un bécher le broyat nécessaire à la composition et les autres ingrédients.
- 15 3. On place le mélange sous agitation Rayneri pendant 45 min à température ambiante.
4. On coule la formule dans des bouillottes étanches à l'isododécane.

Mesure de brillance

1. A l'aide d'un applicateur mécanique on réalise un film dont l'épaisseur humide est de 20 50 µm. Le dépôt est réalisé sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC.
2. On laisse sécher 24 heures à une température régulée de 30°C.
- 25 3. On réalise les mesures de brillance au brillancemètre micro-tri-gloss BYK GARDNER à un angle de mesure de 20° et à un angle de mesure de 60°.

Les résultats de brillance in vitro obtenus figurent dans le tableau ci-dessous :

30

angle	Composition dont la brillance est mesurée	moyenne (%)	écart type
20°	contre-exemple	39	3
20°	exemple 5	66,0	2,0
60°	contre-exemple	74,0	2,0
60°	exemple 5	83,0	1,0

L'indice de transfert est mesuré selon la méthode décrite plus haut.

Produit dont l'indice de transfert est évalué	valeur du transfert (en %)
Contre-exemple	0,83 +/-0,6
exemple 5	0,79 +/-0,06

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition cosmétique contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un premier polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un deuxième polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène, ledit premier et ledit deuxième polymères étant tels que, lorsqu'ils sont en quantité suffisante dans la composition,
 - 10 - la brillance moyenne à 20° d'un dépôt de ladite composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 40 sur 100, et
 - l'indice de transfert de ladite composition est inférieur ou égal à 40 sur 100.
- 15 2. Composition cosmétique contenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, au moins un premier polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène et au moins un deuxième polymère séquencé éthylénique linéaire filmogène, chacun des premier et second polymères séquencés comportant au moins des première et seconde séquences ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, les deux polymères se distinguant l'un de l'autre par au moins l'une de leurs première et seconde
- 20 Tg.
- 25 3. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymère séquencés sont des polymères non élastomères.
- 30 4. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés sont des polymères éthyléniques issus de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester -COO- ou amide -CON-.
- 35 5. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ne sont pas solubles à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).

6. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés contiennent des première et deuxième séquences reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère 5 constitutif de la deuxième séquence.

7. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés contiennent des première et deuxième séquences ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes. 10

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C. 15

9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que les première et deuxième séquences sont reliées entre elles par un segment intermédiaire ayant une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences. 20

10. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés contiennent des première et deuxième séquences incompatibles dans ledit milieu liquide organique. 25

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'indice de transfert est inférieur ou égal à 30, de préférence inférieur ou égal à 20, de préférence inférieur ou égal à 15, de préférence inférieur ou égal à 10, de préférence, inférieur ou égal à 5, et de préférence encore inférieur ou égal à 2 sur 100.

12. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance moyenne mesurée à 20° de la composition, une fois étalée sur un support, est supérieure ou égale à 50, mieux encore, supérieure ou égale à 60. 30

13. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure ou égale à 80. 35

14. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 20° est supérieure à 60 sur 100, et/ou la brillance moyenne de la composition, une fois étalée sur un support, mesurée à 60° est supérieure à 80 sur 100.

5

15. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ont un indice de polydispersité I supérieur à 2.

10 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ont un indice de polydispersité supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8, de préférence compris entre 2,8 et 6.

15 17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le premier et/ou le deuxième polymères séquencés ont une masse moyenne en poids (Mw) est inférieure ou égale à 300 000.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mw) va de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

20

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que la masse moyenne en poids (Mn) est inférieure ou égale à 70 000.

25 20. Composition selon l'une des revendications 17 à 19, dont la masse moyenne en poids (Mn) va de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 % en poids en matière active de polymère, de préférence de 5 % à 50% en poids, et de préférence encore de 10 à 40 % en poids.

30

22. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 30%, de préférence moins de 25%, moins de 20%, et mieux moins de 15% en poids d'au moins une huile brillante.

35 23. Composition selon la revendication 7 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que la première séquence du premier

polymère séquencé et/ou la première séquence du deuxième polymère séquencé sont choisies parmi :

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tq comprise entre 20 et 40°C. e)

5 - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et en ce que la deuxième séquence du premier polymère séquencé et/ou la deuxième séquence du deuxième polymère séquencé sont choisies dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

10 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que la séquence ayant une
Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs
monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une
température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

15 25. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

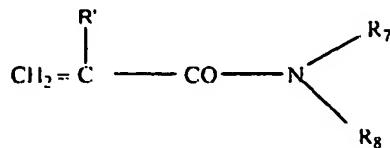
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R₁ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂.

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

25 - les (méth)acrylamides de formule :



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoocytyle, ou isononyle ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges.

26. Composition selon la revendication 24 ou 25, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

27. Composition selon la revendication 26, caractérisée en ce que la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

15 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,

20 R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;
- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$
où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

25 - les éthers de vinyle et d'alkyle en C₄ à C₁₂,
- les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, notamment l'acrylate d'isobutyle ou l'acrylate de 2-éthyl-hexyle.

35 30. Composition selon l'une des revendications 23 à 29, caractérisée en ce que le premier polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse

(Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, et caractérisée en ce que le deuxième polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse

5 (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

31. Composition selon la revendication 30, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du

10 polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

32. Composition selon l'une des revendications 30 ou 31, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

15 33. Composition cosmétique selon la revendication 23 ou n'importe laquelle des revendications précédentes qui en dépendent, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence du premier et/ou du deuxième polymère comprend au moins un monomère additionnel.

20 34. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

25 35. Composition selon l'une des revendications 33 ou 34, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence du premier et/ou du deuxième polymère comprend au moins un monomère additionnel choisi parmi l'acide acrylique, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

30 36. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacres et les paillettes.

35 37. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile

(E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre.

5

38. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme anhydre.

10 39. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.

40. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.

15

41. Composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.

20 42. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique de la composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 41.


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

FA 659124
FR 0550024

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	US 2004/013625 A1 (KANJI MOHAMED) 22 janvier 2004 (2004-01-22) * exemple 1; tableau 1 * -----	1-42	A61K7/032 A61K7/027		
X	EP 1 440 680 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 28 juillet 2004 (2004-07-28) * revendications; tableau 3 * -----	1-42			
X	US 2001/007654 A1 (CAES CAROLYN ET AL) 12 juillet 2001 (2001-07-12) * exemples * -----	1-42			
X	US 6 433 068 B1 (MORRISON DAVID S ET AL) 13 août 2002 (2002-08-13) * colonne 3, ligne 58 - colonne 4, ligne 5; revendications; exemples * -----	1-42			
E	EP 1 518 534 A (L'OREAL) 30 mars 2005 (2005-03-30) * exemples 22,23 * -----	1-42			
E	WO 2005/067871 A (L'OREAL) 28 juillet 2005 (2005-07-28) * exemple 13 * -----	1-42	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL7) A61K		
A	US 2004/120906 A1 (TOUMI BEATRICE ET AL) 24 juin 2004 (2004-06-24) * revendications; exemples * -----	1-42			
A	US 2004/120920 A1 (LION BERTRAND ET AL) 24 juin 2004 (2004-06-24) * revendications; exemples * -----	1-42			
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
16 août 2005		Miller, B			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0550024 FA 659124**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-08-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004013625	A1	22-01-2004	AUCUN	
EP 1440680	A	28-07-2004	JP 2003081742 A JP 2003286142 A JP 2003335637 A JP 2003342132 A JP 2003342133 A JP 2004051549 A JP 2004051569 A EP 1440680 A1 US 2004223933 A1 CN 1607934 A WO 03024414 A1	19-03-2003 07-10-2003 25-11-2003 03-12-2003 03-12-2003 19-02-2004 19-02-2004 28-07-2004 11-11-2004 20-04-2005 27-03-2003
US 2001007654	A1	12-07-2001	AU 3705500 A CA 2362579 A1 CN 1341010 A ,C EP 1156773 A1 JP 2002537314 A WO 0049997 A1 US 2002110573 A1	14-09-2000 31-08-2000 20-03-2002 28-11-2001 05-11-2002 31-08-2000 15-08-2002
US 6433068	B1	13-08-2002	AU 734440 B2 BR 9808842 A CA 2283324 A1 CN 1253494 A JP 2002513436 T AU 6539198 A EP 0969805 A1 WO 9838981 A1	14-06-2001 04-07-2000 11-09-1998 17-05-2000 08-05-2002 22-09-1998 12-01-2000 11-09-1998
EP 1518534	A	30-03-2005	FR 2860142 A1 CN 1615811 A EP 1518534 A2 JP 2005126417 A US 2005095213 A1	01-04-2005 18-05-2005 30-03-2005 19-05-2005 05-05-2005
WO 2005067871	A	28-07-2005	FR 2864897 A1 WO 2005067871 A1	15-07-2005 28-07-2005
US 2004120906	A1	24-06-2004	AU 2003283477 A1 AU 2003283478 A1 AU 2003285389 A1 AU 2003286204 A1 AU 2003288305 A1 AU 2003290143 A1	19-04-2004 19-04-2004 19-04-2004 19-04-2004 19-04-2004 19-04-2004

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0550024 FA 659124**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16-08-2005

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004120906 A1		AU 2003299069 A1	19-04-2004
		AU 2003299070 A1	19-04-2004
		AU 2003299071 A1	19-04-2004
		AU 2003299072 A1	19-04-2004
		BR 0303890 A	08-09-2004
		BR 0303891 A	08-09-2004
		BR 0314489 A	02-08-2005
		CN 1504488 A	16-06-2004
		EP 1411069 A2	21-04-2004
		EP 1421928 A2	26-05-2004
		EP 1545450 A2	29-06-2005
		EP 1545438 A2	29-06-2005
		EP 1545443 A2	29-06-2005
		EP 1545439 A2	29-06-2005
		EP 1545440 A2	29-06-2005
		EP 1545441 A2	29-06-2005
		EP 1545436 A2	29-06-2005
		EP 1545442 A2	29-06-2005
		WO 2004028492 A2	08-04-2004
		WO 2004028493 A2	08-04-2004
		WO 2004028488 A2	08-04-2004
		WO 2004028489 A2	08-04-2004
		WO 2004028490 A2	08-04-2004
		WO 2004028491 A2	08-04-2004
		WO 2004028494 A2	08-04-2004
		WO 2004028485 A2	08-04-2004
		WO 2004028486 A2	08-04-2004
		WO 2004028487 A2	08-04-2004
		JP 2004149772 A	27-05-2004
		JP 2004269497 A	30-09-2004
		US 2004120920 A1	24-06-2004
<hr/>			
US 2004120920 A1 24-06-2004		AU 2003283477 A1	19-04-2004
		AU 2003283478 A1	19-04-2004
		AU 2003285389 A1	19-04-2004
		AU 2003286204 A1	19-04-2004
		AU 2003288305 A1	19-04-2004
		AU 2003290143 A1	19-04-2004
		AU 2003299069 A1	19-04-2004
		AU 2003299070 A1	19-04-2004
		AU 2003299071 A1	19-04-2004
		AU 2003299072 A1	19-04-2004
		BR 0303890 A	08-09-2004
		BR 0303891 A	08-09-2004
		BR 0314489 A	02-08-2005
		CN 1504488 A	16-06-2004

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0550024 FA 659124**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **16-08-2005**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004120920 A1			
	EP	1411069 A2	21-04-2004
	EP	1421928 A2	26-05-2004
	EP	1545450 A2	29-06-2005
	EP	1545438 A2	29-06-2005
	EP	1545443 A2	29-06-2005
	EP	1545439 A2	29-06-2005
	EP	1545440 A2	29-06-2005
	EP	1545441 A2	29-06-2005
	EP	1545436 A2	29-06-2005
	EP	1545442 A2	29-06-2005
	WO	2004028492 A2	08-04-2004
	WO	2004028493 A2	08-04-2004
	WO	2004028488 A2	08-04-2004
	WO	2004028489 A2	08-04-2004
	WO	2004028490 A2	08-04-2004
	WO	2004028491 A2	08-04-2004
	WO	2004028494 A2	08-04-2004
	WO	2004028485 A2	08-04-2004
	WO	2004028486 A2	08-04-2004
	WO	2004028487 A2	08-04-2004
	JP	2004149772 A	27-05-2004
	JP	2004269497 A	30-09-2004
	US	2004120906 A1	24-06-2004